



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Ⓔ Klasse: 48 b, 1/05  
Ⓔ Int.Cl.: C 23 b 9/02

Ⓔ OE PATENTSCHRIFT

Ⓔ Nr. 317 626

Ⓔ Patentinhaber: ISOVOLTA ÖSTERREICHISCHE ISOLIERSTOFFWERKE  
AKTIENGESELLSCHAFT  
IN WIENER NEUDORF (NIEDERÖSTERREICH)

Ⓔ Gegenstand: Verfahren zum anodischen Oxydieren von Gegenständen, die  
zur Gänze oder teilweise aus Aluminium oder  
Aluminiumlegierungen bestehen

Ⓔ Zusatz zu Patent Nr. 309 942

Ⓔ Ausscheidung aus:

Ⓔ Ⓔ Angemeldet am: 5.Mai 1972, 3906/72

Ⓔ Ausstellungspriorität:

Ⓔ Ⓔ Ⓔ Unionspriorität:

Ⓔ Beginn der Patentdauer: 15.Dezember 1973

Längste mögliche Dauer: 14.Dezember 1990

Ⓔ Ausgegeben am: 10.September 1974

Ⓔ Erfinder: Dr. Felix Wehrmann in Wien

Ⓔ Abhängigkeit:

Ⓔ Druckschriften, die zur Abgrenzung vom Stand der Technik in Betracht gezogen wurden:

DL-PS

84 977

DT-PS

743 062

OE 317 626

Gegenstand des Stammpatentes Nr.309942 ist ein Verfahren zum Beschichten von Gegenständen, die zur Gänze oder teilweise aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen bestehen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die zu beschichtenden Gegenstände in einem alkalischen, Wasserglas und einen oder mehrere Komplexbildner enthaltenden Elektrolyten bei einer Spannung bis zu 350 V mindestens einmal behandelt werden.

5 Bei diesem Verfahren verwendet man als Komplexbildner insbesondere Alkanolamine und erzielt damit Beschichtungen, die sich für Kondensatoren, Offsetdruckplatten, Verklebungen und Aluminiumblechen bzw. Aluminiumfolien eignen.

Es sind zwar bereits Verfahren zum anodischen Oxydieren von Gegenständen bekanntgeworden, die Lösungen von Wasserglas als Elektrolytbäder einsetzen, doch hat sich gezeigt, daß die damit hergestellten Schichten  
10 auf Offsetdruckplatten nicht immer gleichmäßig ausfielen und daher häufig für diesen Zweck nicht verwendbar waren. Durch Zugabe von Komplexbildnern konnte dieser Übelstand behoben werden. Ein anderes bekanntes Beschichtungsverfahren benützt als Badflüssigkeit eine wässrige oder alkoholische kolloidale Lösung verschiedener Metalloxyde, unter andern auch Kieselsäure, doch konnten die damit hergestellten Überzüge nicht befriedigen und mußten meist elektrophoretisch nachverdichtet werden. Auch ist die Herstellung der Kieselsäure  
15 durch Fällung des Gels aus einer Wasserglaslösung, Dialysieren des Gels und Umwandlung in das gewünschte Sol durch mehrstündiges Erhitzen im Autoklaven sehr aufwendig. Demgegenüber ist die Verwendung von Wasserglasbädern, die Komplexbildner für Aluminiumionen enthalten, einfacher und liefert bessere Resultate. Da sich das den Gegenstand des Stammpatentes Nr.309942 bildende Verfahren bestens bewährte, wurde der dort beschrittene Weg planmäßig weiterverfolgt.

20 Weitere Forschungen haben ergeben, daß man mit andern Komplexbildnern Beschichtungen erzielt, die sich hervorragend für Trockenkondensatoren und Elektrolytkondensatoren, aber auch für Verklebungen von Aluminiumfolie bzw. Aluminiumblechen in Sandwichaufbau für die Skiindustrie, die Flugzeugindustrie, den Behälterbau, weiters für die Herstellung von Offsetdruckplatten, zur elektrischen Isolation von Aluminiumfolie im Transformatorenbau, sowie für die Oberflächenbehandlung von mit Aluminium beschichteten Folien, vor-  
25 zugsweise Papier- und Kunststoffolien, insbesondere mit Aluminium bedampften Kunststoffolien, hervorragend eignen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zum anodischen Oxydieren von Gegenständen aus Aluminium oder seinen Legierungen in alkalischen Elektrolyten, wobei die zu anodisierenden Gegenstände in einem wässrigen, Wasserglas und einen oder mehrere Komplexbildner für Aluminiumionen enthaltenden Elektrolyten  
30 bei einer Spannung bis zu 350 V mindestens einmal behandelt werden, nach Stammpatent Nr.309942, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner wasserlösliche, primäre, sekundäre, tertiäre Amine, wasserlösliche Salze organischer Carbonsäuren, die gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthalten, wie z.B. Maleinsäure, Acrylsäure, Zimtsäure, Salze substituierter Aminosäuren, Sulfonsäuren, substituierter Sulfonsäuren, ein- oder mehrwertige, gegebenenfalls substituierte Phenole, wasserlösliche, mehrwertige, gegebenenfalls substituierte Alkohole wie z.B. Propylenglykol, Polyäthylenglykol, einzeln oder zu mehreren, gegebenenfalls in  
35 Mischung mit Alkanolaminen eingesetzt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Gegenstände aus Aluminium, Formstücke, Gußstücke, jegliche Art von Aluminiumoberflächen wie z.B. bedampfte Kunststoffmaterialien beschichtet werden. Es hat sich weiters herausgestellt, daß auch Aluminium-Legierungen in hervorragender Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet werden können. Die Werkstücke aus Aluminium oder Aluminium-Legierungen  
40 können dick, dünn, rund oder eckig sein, d.h. sie können jede beliebige Form haben; selbst sehr dünne Aluminiumfolien mit einer Dicke von wenigen Mikron lassen sich einwandfrei beschichten. Es ist auch gelungen, mit Aluminium bedampfte Kunststoffolien, wobei die aufgedampfte Aluminiumschicht eine Dicke von 0,01  $\mu$  hatte, zu beschichten.

45 Wie bereits bemerkt, ist das Verfahren nicht nur auf Gegenstände bzw. Oberflächen aus Aluminium anwendbar, sondern es eignet sich auch für Aluminium-Legierungen.

Die Beschichtung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mit Gleichstrom bzw. Impulsstrom erfolgen. Die Verwendung von Impulsstrom wird meistens in jenen Fällen angewandt, wo elektronisch geregelte Gleichrichter-Aggregate zur Verfügung stehen. Je nach der gewünschten Schicht erfolgt die Beschichtung, in-  
50 dem man den Gegenstand in das Bad eintaucht und die Spannung gegebenenfalls bei konstanter Stromdichte hochregelt, oder den Gegenstand bei konstanter Spannung langsam in das Bad eintaucht.

Für die Herstellung von Aluminiumblechen, welche sich für Verklebungen besonders gut eignen, hat sich das Hochregeln der Spannung gut bewährt. Für die Herstellung von Offsetdruckplatten führt das sehr langsame Hochregeln der Spannung bei niedriger Badtemperatur, vorzugsweise 45 bis 50°C zu dem besten Ergebnis.

55 Für die Beschichtung kann auch Wechselspannung verwendet werden, die mit großem Vorteil bei der Herstellung von Kondensatorfolie angewandt wurde.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält der Elektrolyt gleichzeitig wasserlösliche Silikate und Komplexbildner. Als wasserlösliche Silikate werden Natrium-, Kalium- und Lithiumsilikate einzeln oder in Mischung verwendet. Die Konzentration an wasserlöslichen Silikaten kann in weiten Grenzen variieren und bei-  
60 spielsweise 0,1 bis 15% vorzugsweise 5 bis 9% betragen.

Durch die Wahl des Komplexbildners können die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schicht in weiten Grenzen variiert werden. Als Komplexbildner haben sich außer den im Stammpatent erwähnten Alkanolaminen wie Mono- oder Triäthanolamin folgende chemische Verbindungsgruppen bewährt:

- a) Wasserlösliche primäre, sekundäre und tertiäre Amine wie z.B. 2-Aminpropanol, 3-Dimethyl-2-Aminoäthanol, Salze der Äthylendiaminotetraessigsäure, Salze der Cyclohexandiamino 1,2-Tetraessigsäure, Salze der Nitrilotriessigsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 2-Pyridilhydrazin, Pyridin, 3-sulfonsäure, Pyrrolidon, Pyrrol-2-carbonsäure, Pyrimidin.
- b) Aminosäuren in Form wasserlöslicher Salze gegebenenfalls substituiert wie z.B. Glycin, Alanin, Glutaminsäure, Tryptophan, Methionin, Tyrosin, 2-Bromtyrosin, Asparaginsäure, Oxylsin, Oxyprolin.
- c) Wasserlösliche Salze die von organischen Carbonsäuren, die gegebenenfalls substituiert sind und gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthalten, wie beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Zimtsäure, Pyromellithsäure, Zitronensäure, Weinsäure.
- d) Wasserlösliche Salze von Sulfonsäure, die gegebenenfalls substituiert sind wie z.B. Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Ligninsulfonsäure.
- e) Wasserlösliche ein bzw. mehrwertige, gegebenenfalls substituierte Phenole wie z.B. Phenol, Kresol, Resorcin, 2,4,6-Trinitroresorcin, Phloroglucin, Pyrogallol.
- f) Wasserlösliche mehrwertige Alkohole, die gegebenenfalls substituiert sind wie z.B. Äthylen-, Propylen-, Polypropylenglykol, Glycerin, Nitropropan diol.

Die Konzentration der Komplexbildner im Bad kann in weiten Grenzen schwanken. Sie beträgt 0,1 bis 40% vorzugsweise 1 bis 10%.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Aluminiumoxydoberflächen zeichnen sich durch eine Reihe von hervorragenden Eigenschaften aus:

Schon Schichten von wenigen Mikron zeigen eine hohe Saugfähigkeit auf Grund ihrer porösen Struktur. Sie sind gegen alkalische Medien weitgehend beständig, jedoch nicht gegen Mineralsäuren und kochendes Wasser. Sie weisen ferner elektrische Isolationswirkung auf, die je nach der Schicht bis zu 500 V beträgt. Die Schichten, welche bereits bei Stärken von wenigen Mikron aufwärts ein weißes Aussehen haben, zeichnen sich durch eine hervorragende Haftfestigkeit aus. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich sehr dünne Schichten, die praktisch nicht mehr meßbar sind, bis zu Schichten mit einer Dicke von etwa 50  $\mu$  erzielen.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet daher Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen für die verschiedensten Verwendungszwecke einzusetzen. So werden beispielsweise für Offsetdruckplatten beschichtete Aluminiumplatten verwendet, wobei es sich hierbei um eine Speziallegierung handelt. Die heute üblichen Verfahren zur Herstellung solcher Offsetdruckplatten sind mehrstufige Verfahren in sauren Bädern.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, optisch sehr ähnliche Schichten, die eine Dicke von 6 bis 8  $\mu$  haben in einem allenfalls zweistufigen Verfahren herzustellen, wobei die erste Stufe eventuell eine Reinigung ist. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß keine Abwasserprobleme auftreten, keine ätzenden und gefährlichen Bäder verwendet werden, eine wesentlich kürzere Behandlungszeit nötig ist und daher erhebliche Kosten gespart werden und eine bedeutend größere Produktivität der Anlagen erreicht wird.

Mit dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Offsetdruckplatten wurden Druckversuche durchgeführt, wobei nicht nur ein einwandfreier Druck erhalten wurde, sondern auch eine wesentlich bessere Wasserführung als bei den meisten derzeit verwendeten Offsetdruckplatten erzielt wurde. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Offsetdruckplatten eine wesentlich hellere, weißgraue Farbe besitzen, als die heute allgemein verwendeten Platten, wodurch beim Kopieren ein besserer Kontrast entsteht. Die Stärke der Aluminiumoxydschicht für Offsetdruckplatten beträgt etwa 6 bis 8  $\mu$ . Eine wesentliche Voraussetzung für eine gute Qualität von Offsetdruckplatten ist die Gleichmäßigkeit der Schicht. Es wurde gefunden, daß solche Schichten am besten bei einer Temperatur von 45 bis 50°C und bei einer Konzentration an Natriumsilikat von etwa 7% und einer Konzentration von Komplexbildnern von etwa 7% herstellen läßt. Es hat sich weiters gezeigt, daß die Haltbarkeit der Bäder bei Überschreitung der Temperatur von 70°C abnimmt.

Ein weiteres Anwendungsgebiet von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Aluminiumfolien bzw. Aluminiumblechen ist wegen ihrer ausgezeichneten Verklebbarkeit in der Ski-, Flugzeugindustrie sowie im Containerbau und auf allen Gebieten wo Sandwich- bzw. Verbundelemente aus Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen gegebenenfalls in Verbindung mit Kunststoff, Glas und Papier gegeben.

Für die Verklebung werden dünne Aluminiumoxydschichten aufgebracht. Die Dicke der Schicht beträgt maximal 1 bis 2  $\mu$ , meistens aber liegt sie weit darunter. Wir haben gefunden, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichten auch nach dreiwöchiger Lagerung noch ausgezeichnet verklebbar sind, was von sehr großem Vorteil ist, da vergleichsweise bei den heute üblicherweise verwendeten Verfahren, dem "Pickling"-Verfahren, die Bleche innerhalb von 24 h verklebt werden müssen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es daher möglich geworden, Bleche für Verklebungszwecke in Rollenware zu liefern. Ein weiterer großer Vorteil besteht darin, daß zur Erzielung von verklebbaren Schichten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Behandlungsdauer von 1 bis 2 min die optimalen Ergebnisse bringt,

während beim "Pickling"-Verfahren die Behandlungszeit für eine optimale Qualität etwa 30 min beträgt. Dadurch ist eine wesentlich größere Produktionskapazität bei gleicher Anlagengröße gegeben, wobei sich für das erfindungsgemäße Verfahren auf Grund der kurzen Behandlungszeit ein kontinuierliches Verfahren anbietet.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichten eignen sich bei Schichtdicken von 10 5 bis 50  $\mu$  auch für elektrische Isolationen. Beispielsweise zeigen Aluminiumfolien, die mit einer Schicht von 30  $\mu$  beschichtet wurden, eine Spannungsfestigkeit von 300 V Gleichspannung, wobei sich diese Spannungsfestigkeit auch auf die Kanten bezieht. Zur Herstellung solcher starken Schichten ist eine andere Verfahrensführung notwendig, u. zw. werden die Aluminiumbleche bzw. Aluminiumfolien bei praktisch konstanter Spannung von etwa 200 bis 350 V langsam in das Bad eingetaucht. Hierbei bildet sich auf der eintauchenden Fläche 10 unter heftiger Funkenbildung augenblicklich eine guthaftende weiße Schicht aus, die anschließend gewaschen und getrocknet wird. Zur Ausbildung einer sehr dichten und gut isolierenden Schicht wird dieser Vorgang mindestens einmal wiederholt. Bei diesem Vorgang wird das Aluminiumblech bzw. die Aluminiumfolie durch den Funkendurchbruch stark erhitzt, so daß bei dieser Verfahrensführung gleichzeitig eine Art Dehydratisierung der gebildeten Aluminiumoxydschicht eintritt. Die in dieser Weise hergestellte Aluminiumoxydschicht ist sehr 15 elastisch, d. h., man kann das Blech ohne weiteres bis zum Bruch biegen, ohne daß die Schicht abblättert. Derart beschichtete Folien eignen sich mit großem Vorteil für den Transformatorenbau.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll in nachstehenden Beispielen erläutert werden, ohne es darauf zu beschränken.

Beispiel 1: In einem Kunststoffbehälter mit 4 l Inhalt wurde ein Elektrolytbad folgender Zusammen- 20 setzung eingebracht.

240 g Natronwasserglas (34%)  
40 g Äthylenglykol  
40 g Natriumtartrat  
3700 g Wasser

25 Als Kathode wurde ein Stahlblech von 5 x 10 cm und als Anode ein Aluminiumblech von 5 x 10 cm und 0,3 mm Dicke verwendet. Die Badtemperatur betrug 25°C und es wurde mit einer Gleichspannung bis zu 150 V gearbeitet. Hierbei wurde die Spannung innerhalb 1 min von 0 V beginnend auf 150 V gesteigert und anschließend bei dieser Spannung noch eine weitere Minute beschichtet. Auf Grund der Ausbildung einer Oxydschicht nimmt der Strom ab. Während des Hinaufregels der Spannung konnte die Stromdichte von etwa 30 3 A/pro dm<sup>2</sup> gehalten werden. Nach der Beschichtung wurde das Aluminiumblech aus dem Bad genommen mit Wasser gewaschen, sodann mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend mit Aceton abgespült und getrocknet. Es ergab sich eine glasklare, helle Schicht, die optisch keine Porenstruktur erkennen ließ. Auf diese beschichtete Aluminiumfolie wurde mittels einer Schablone Silberlack aufgesprüht, so daß sich eine Fläche von 1 cm<sup>2</sup> ergab. Die Silberlackschicht wurde mit einem Kupferdraht kontaktiert und der so hergestellte Prüfkonden- 35 sator gemessen. Die Kapazität betrug 20000 pf und der Verlustfaktor betrug etwa 30.. 10<sup>-3</sup> %.

Beispiel 2: Die Versuchsanordnung war die gleiche wie im Beispiel 1. Es wurde folgende Elektrolytzusammensetzung verwendet:

40 40 g Phenol (98%)  
40 g Natronlauge  
40 g Natriumtartrat  
480 g Natronwasserglas (34%)  
3400 g Wasser

Die Gleichspannung wurde wieder von 0 beginnend innerhalb 1 min auf 260 V hochgeregelt. Bei dieser Badzusammensetzung betrug die Durchbruchspannung der Schicht im Elektrolytbad 280 V.. Die so erzielte 45 Schicht hat ein homogenes Aussehen und zeigte ein Isolationsvermögen von 380 V Wechselspannung.

Beispiel 3: Die Versuchsanordnung war die gleiche wie im Beispiel 1. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

50 120 g 1,2-Propandiol  
40 g Natronlauge  
40 g Kaliumtartrat  
240 g Kaliwasserglas  
3600 g Wasser

Es wurde eine Beschichtung bei steigender Spannung und verschiedenen Zeiten durchgeführt. Die Kapazität der daraus hergestellten Kondensatoren ist in Tabelle 1 zusammengefaßt, u. zw. als Funktion der Spannung, Be-

schichtungszeit und Temperatur des Bades.

Tabelle 1

Probe	Spannung	Zeit min	Kapazität pro cm <sup>2</sup>	Temperatur
1	260 V	0,5	20000 pf	25°C
2	200 V	3	28000 pf	25°C
3	180 V	6	30000 pf	25°C
4	150 V	8	35000 pf	25°C
5	120 V	10	38000 pf	25°C
6	100 V	12	33000 pf	25°C

Wie man daraus ersieht ist eine längere Beschichtungszeit als 8 bis 10 min nicht vorteilhaft. Auch eine höhere Spannung als 150 V bringt keine Verbesserung der Ergebnisse. Der Verlustfaktor betrug in allen Fällen 5 etwa  $30 \cdot 10^{-3} \%$ .

Beispiel 4: Die Versuchsanordnung war wieder die gleiche wie in Beispiel 1. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

40 g Natriumkaliumtartrat  
 40 g Natronlauge  
 180 g Natronwasserglas (34%)  
 240 g Kaliwasserglas (25%)  
 3500 g Wasser

Es wurde eine harte Aluminiumfolie (99,5% Aluminiumgehalt) von 100  $\mu$  Dicke beschichtet. Hierbei wurde die Spannung von 0 beginnend innerhalb von 2 min auf 200 V hinaufgeregelt und anschließend 8 min bei 15 200 V zu Ende beschichtet.

Die so erhaltene Schicht wurde nach dem Waschen und Trocknen mit einem Lack auf Basis Polyvinylchlorid lackiert und 1 min bei 130°C getrocknet. Die Haftfestigkeit des Lackes war ausgezeichnet und es zeigte sich, daß gegenüberunbehandeltem Aluminium eine sehr große Verbesserung der Haftfestigkeit erzielt wurde. Auch nach 24 h Wasserlagerung konnte kein Haftverlust festgestellt werden.

Beispiel 5: Die Versuchsanordnung war wieder die gleiche wie im Beispiel 1. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

200 g Polyäthylenglykol 400  
 40 g Natronlauge  
 120 g Natriumkaliumtartrat  
 480 g Natronwasserglas  
 3200 g Wasser

Es wurden Aluminiumstreifen von 10 cm Länge und 2 cm Breite und einer Dicke von 1 mm beschichtet. Es handelte sich hierbei um eine Aluminiumlegierung, wobei die Hauptlegierungsbestandteile Zink, Magnesium und Silizium waren. Die Beschichtung erfolgte bei einer Spannung von 100 V 2 min lang. Die Aluminiumstreifen wurden vor dem Beschichtungsvorgang mit einem Entfettungsmittel behandelt, anschließend mit Wasser gespült und mit Aceton abgespült. Es hat sich gezeigt, daß diese Vorbehandlung zu den besten Ergebnissen führt, wobei an Stelle von Aceton Trichloräthylen oder andere für die Entfettung üblicherweise verwendete chlorierte Kohlenwasserstoffe bestens geeignet sind.

Die beschichteten Aluminiumstreifen wurden anschließend mit einem Phenolharzkleber in der Weise verklebt, daß die verklebte Fläche 2 cm<sup>2</sup> betrug. Die Verklebung wurde bei 140°C, 10 kp/cm<sup>2</sup> 8 min lang durchgeführt und die verklebten Flächen 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Die anschließende Prüfung der Zugfestigkeit zeigte, daß das erfindungsgemäße Verfahren Verklebungswerte erreicht, die besser sind als die nach dem heute üblichen Verfahren erzielten Spitzenwerte. So betrug vergleichsweise die Zugfestigkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Prüflinge 250 kp/cm<sup>2</sup>, während die Spitzenwerte der nach dem heute üblichen Verfahren hergestellten Prüflinge (Picklingbeizverfahren) bei maximal 200 kp/cm<sup>2</sup> liegen.

Beispiel 6: Es wurde in einem Behälter aus Kunststoff mit den Maßen 150 mm Breite, 1100 mm Höhe und 1100 mm Länge ein Elektrolyt mit folgenden Zusammensetzungen eingebracht:

45 kg Natronwasserglas (34%)  
 10,5 kg Monoäthanolamin  
 1,5 kg Natriumkaliumtartrat  
 110 1 Wasser

5 Als Kathode wurde ein Stahlblech von 1 mm Dicke und 80 x 100 cm verwendet. Das zu beschichtende Aluminium hatte eine Dicke von 0,3 mm, 975 mm Länge, 755 mm Breite. Mit Hilfe von 3 Saugelektroden mit einem Durchmesser von 10 cm wurde die Anode mit dem Aluminiumblech kontaktiert, anschließend in den Behälter eingetaucht und mittels Impulsstrom aus einem thyristorgesteuerten Gleichrichter 30 min beschichtet. Hierbei wurde die Spannung von 0 beginnend bei einer Stromdichte von 300 A/m<sup>2</sup> bis auf 200 V. hochgeregelt.  
 10 Dieser Vorgang dauerte etwa 15 min. Anschließend wurde weitere 15 min bei 220 V. die Beschichtung zu Ende geführt.

Da die besten Ergebnisse bei einer Badtemperatur von 45 bis 50°C erzielt werden, war es daher notwendig, vor der Beschichtung das Bad auf 45°C aufzuheizen. Dies erfolgte durch große elektrische Tauchsieder. Um das Bad auf dieser Temperatur auch während des Beschichtungsvorganges zu halten, wurde die Badflüssigkeit während des Beschichtungsvorganges mit einer Umwälzpumpe über einen Wärmeaustauscher gekühlt. Damit konnte  
 15 die Temperatur des Bades zwischen 45 und 50°C während der Beschichtung konstant gehalten werden. Nach 30 min war, wie vorstehend erwähnt, die Beschichtung beendet. Die Platte wurde aus dem Bad gehoben, die Saugelektroden abgeschaltet und anschließend mit Wasser die Schicht gewaschen. Um eine rasche Trocknung zu erzielen, wurde die Schicht mit Aceton abgespült und an der Luft getrocknet. Die nachfolgenden Druckversuche zeigten, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schicht für Offsetdruckplatten be-  
 20 sonders gut geeignet ist. Die Druckversuche wurden mit einem Vierfarbendruck durchgeführt, wobei sich herausstellte, daß die Schicht ein ausgezeichnetes Auflösungsvermögen, eine sehr große Druckbeständigkeit, eine hervorragende Wasserführung besaß, so daß ein sehr einfaches und angenehmes Arbeiten möglich war. Ein weiterer Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schicht ist die wesentlich hellere,  
 25 weißgraue Farbe derselben, wodurch ein besserer Kontrast beim Kopieren vorliegt.

Beispiel 7: Es wurde in einem Kunststoffbehälter mit den Maßen von 20 x 20 cm und 110 cm Höhe ein Elektrolyt folgender Zusammensetzung eingebracht:

30 3,46 kg Natronwasserglas (34%)  
 4,8 kg Kaliwasserglas (25%)  
 1,6 kg Triglykol  
 30 kg Wasser

Als Kathode diente ein Stahlblech von 110 cm Länge, 15 cm Breite und 1 mm Dicke. Das zu beschichtende Aluminiumblech bestand aus 99,5% Aluminium, war 100 cm lang, 10 cm breit und 1 mm dick. Die Beschichtung erfolgte in der Weise, daß das Aluminiumblech bei einer Spannung von 300 V langsam in das  
 35 Bad eingetaucht wurde. Hierbei bildete sich bei heftiger Funkenentwicklung bzw. Funkendurchschlag zwischen Metalloberfläche und Elektrolyt augenblicklich eine weiße Schicht, wobei durch die damit verbundene Isolationswirkung der sich ausbildenden Schicht die Funkenbildung bzw. der Funkendurchschlag zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolyt sehr bald abnimmt und auf ein Maß zurückgeht, wo nur mehr ganz kleine Funken sichtbar sind. Die Eintauchgeschwindigkeit wird in den meisten Fällen so groß gehalten, daß eine Stromdichte  
 40 von etwa 3 bis 5 A/dm<sup>2</sup> erreicht wird. Die Eintauchgeschwindigkeit ist daher in erster Linie von der Leistungsfähigkeit des Gleichrichters und der Dicke des zu beschichtenden Aluminiumgegenstandes abhängig. Um eine porenarme Schicht zu erzielen, wurde der Eintauchvorgang einmal bei 320 V und anschließend bei 350 V wiederholt. Anschließend wurde die beschichtete Elektrode mit Wasser gewaschen, mit Aceton abgespült und an der Luft getrocknet. Die Prüfung der Spannungsfestigkeit dieser Schicht ergab eine Isolationswirkung bis zu  
 45 500 V Wechselspannung.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum anodischen Oxydieren von Gegenständen, die zur Gänze oder teilweise aus Aluminium oder seinen Legierungen bestehen, in alkalischen Elektrolyten, wobei die zu anodisierenden Gegenstände in einem wässrigen, Wasserglas und einen oder mehrere Komplexbildner für Aluminiumionen enthaltenden Elektrolyten bei einer Spannung bis zu 350 V mindestens einmal behandelt werden, nach Stammpatent Nr. 309942,  
 50 dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner wasserlösliche, primäre, sekundäre, tertiäre Amine, wasserlösliche Salze organischer Carbonsäuren, die gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthalten, Salze substituierter Carbonsäuren, Aminosäuren, substituierter Aminosäuren, Sulfonsäuren, substituierter Sulfonsäuren, ein- oder mehrwertige, gegebenenfalls substituierte Phenole, wasserlösliche, mehrwertige, gegebenenfalls substituierte Alkohole, einzeln oder zu mehreren, gegebenenfalls in Mischung mit Alkanolaminen eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner 2-Amino-  
propanol, 3-Dimethyl-2-aminoäthanol, Salze der Äthylendiaminotetraessigsäure, Salze der Cyclohexandiami-  
no-1,2-tetraessigsäure, Salze der Nitrilotriessigsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 2-Pyridilhydrazin, Pyridin-  
-3-sulfonsäure, Pyrrolidon, Pyrrol-2-carbonsäure, Pyrimidin eingesetzt werden.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner wasserlösliche  
Salze von Glycin, Alanin, Glutaminsäure, Tryptophan, Methionin, Tyrosin, 3-Bromtyrosin, Asparaginsäure,  
Oxylysin, Oxyprolin verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner wasserlösliche  
Salze der Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Pyromellithsäure, Zimtsäure, Zitronensäure,  
10 Weinsäure eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner wasserlösliche  
Salze der Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Ligninsulfonsäure eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner Phenol, Kre-  
sol, Resorcin, 2,4,6-Trinitroresorcin, Phloroglucin, Pyrogallol eingesetzt werden.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner Äthylen-, Pro-  
pylen-, Polypropylenglykol, Glycerin, Nitropropan diol eingesetzt werden.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mit Gleichstrom bzw.  
Impulsstrom gearbeitet wird, insbesondere für die Herstellung von Offsetdruckplatten und Verklebungen.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Bäder mit Gleich-  
20 strom, dem ein Wechselstrom überlagert ist, betrieben werden, insbesondere für die Herstellung von Kondens-  
satoren.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an  
Komplexbildnern 0,1 bis 40%, vorzugsweise 1 bis 12% beträgt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der  
25 Bäder 0 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 70°C beträgt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Elektro-  
lytbad, das etwa 7% Natriumsilikat und etwa 7% Komplexbildner enthält, bei einer Temperatur von 40 bis 70°C,  
vorzugsweise 45 bis 50°C gearbeitet wird.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bad für den  
30 bzw. die Komplexbildner ein Lösungsvermittler wie beispielsweise Emulgatoren, Netzmittel, Isopropanol, Di-  
methylformamid zugesetzt wird.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu be-  
schichtenden Gegenstände unter praktisch konstanter Spannung langsam in das Elektrolytbad eintaucht und  
gegebenenfalls diesen Eintauchvorgang mindestens einmal wiederholt.
- 35 15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß nach Eintauchen der  
Gegenstände in das Bad die Spannung von 0 beginnend langsam bis zum Durchschlag erhöht wird, der je nach  
Art des zu beschichtenden Materials zwischen etwa 180 und 350 V liegt.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß Stromdichten von  
0,5 bis 3 A/dm<sup>2</sup> eingehalten werden.
- 40 17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer des Be-  
schichtungsvorganges 0,1 bis 10 min, vorzugsweise 0,5 bis 5 min beträgt.